

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001345102  
PUBLICATION DATE : 14-12-01

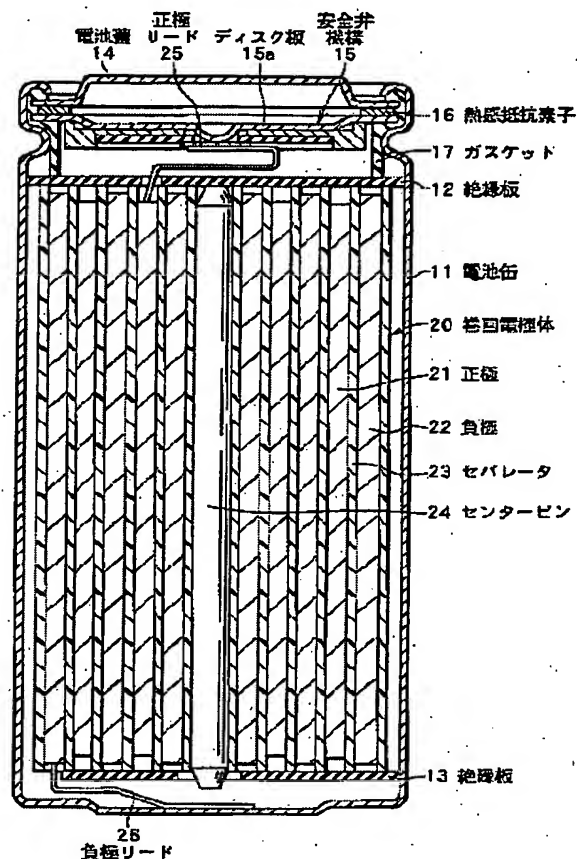
APPLICATION DATE : 30-03-01  
APPLICATION NUMBER : 2001102690

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : KUMAKAWA MASASHI;

INT.CL. : H01M 4/58 H01M 4/02 H01M 10/40

TITLE : SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a secondary battery having an excellent high temperature shelf life, excellent load characteristics after use at high temperature, and excellent charging/discharging cycle characteristics.

SOLUTION: A wound electrode body 20 formed by winding a belt-shaped positive electrode 21 and a belt-shaped negative electrode 22 through a separator 23 is contained in a battery can 11. The positive electrode 21 contains  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$  (Ma is at least one kind in a group comprising a metal element other than Mn, and B) and  $\text{LiCoO}_2$  or  $\text{LiCo}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$  (Mb is at least one kind in a group comprising a metal element other than Co, and B). Thereby, in the secondary battery, the high temperature storage characteristics can be increased. By specifying the average particle size of the oxides  $30\text{ }\mu\text{m}$  or less, the charge/discharge cycle characteristics can be increased. By using non-graphitizable carbon in the negative electrode 22, heavy load discharge characteristics after high temperature cycles can be improved.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-345102

(P2001-345102A)

(43) 公開日 平成13年12月14日 (2001.12.14)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターコード (参考)

H 0 1 M 4/58  
4/02  
10/40

H 0 1 M 4/58  
4/02  
10/40

5 H 0 2 9  
C 5 H 0 5 0  
Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-102690 (P2001-102690)

(22) 出願日 平成13年3月30日 (2001.3.30)

(31) 優先権主張番号 特願2000-93379 (P2000-93379)

(32) 優先日 平成12年3月30日 (2000.3.30)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 辻本 尚

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72) 発明者 山本 佳克

福島県安達郡本宮町字樋ノ口2番地 ソニ  
ー福島株式会社内

(74) 代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

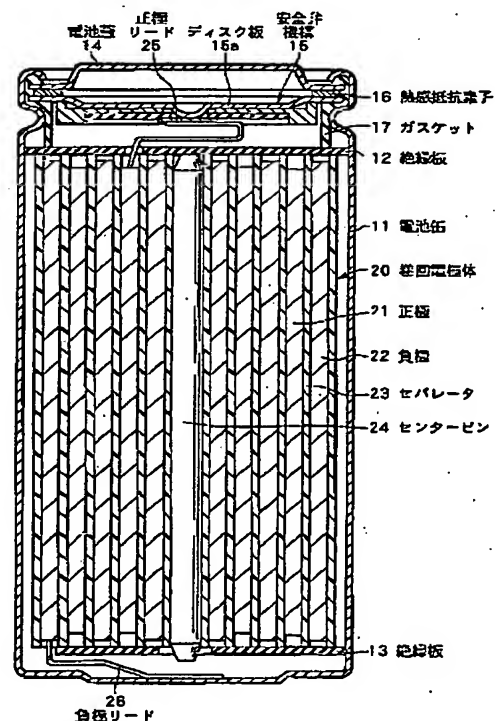
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高温保存特性に優れ、高温使用後の負荷特性および充放電サイクル特性にも優れた二次電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を電池缶11の内部に備える。正極21は、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ma}_y\text{O}_4$  (MaはMn以外の金属元素およびBからなる群のうちの少なくとも1種) と、 $\text{LiCoO}_2$  または  $\text{LiCo}_{1-z}\text{Mb}_z\text{O}_2$  (MbはCo以外の金属元素およびBからなる群のうちの少なくとも1種) とを含んでいる。これにより、この二次電池では、高温保存特性を向上させることができる。酸化物の平均粒径を30μm以下とすれば充放電サイクル特性を向上させることができる。更に、負極22に難黒鉛化炭素を用いることにより、高温サイクル後の重負荷放電特性を改善することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム(Li)と、マンガン(Mn)と、マンガン以外の金属元素およびホウ素(B)からなる群のうちの少なくとも1種の第1の元素とを含むマンガン含有酸化物と、

リチウムと、金属元素およびホウ素からなる群のうちの少なくともコバルト(Co)とを含むコバルト含有酸化物とを含有する正極を備えたことを特徴とする二次電池。

【請求項2】 前記マンガン含有酸化物のマンガンを対する第1の元素のモル比(第1の元素/マンガン)は、 $0.01/1.99$ 以上 $0.5/1.5$ 以下の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項3】 前記コバルト含有酸化物において、金属元素およびホウ素からなる群のうちのコバルト以外を第2の元素とすると、コバルトに対する第2の元素のモル比(第2の元素/コバルト)は、 $0$ 以上 $0.5/0.5$ 以下の範囲内であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項4】 前記正極におけるマンガン含有酸化物とコバルト含有酸化物との混合比は、質量比で、マンガン含有酸化物 $10\sim 80$ に対してコバルト含有酸化物 $90\sim 20$ であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項5】 前記マンガン含有酸化物および前記コバルト含有酸化物の平均粒径はそれぞれ $30\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の二次電池。

【請求項6】 前記正極と負極とを備えた二次電池であって、前記負極は、難黒鉛化炭素を含有することを特徴とする請求項1ないし請求項5のいずれか1に記載の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム(Li)およびマンガン(Mn)を含有するマンガン含有酸化物とリチウムおよびコバルト(Co)を含有するコバルト含有酸化物とを含む正極を備えた二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩に伴い、カメラ一体型VTR(ビデオテープレコーダ)、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどの小型ポータブル電子機器が数多く普及し、それらの小型化および軽量化が図られている。そこで、それらに使用するポータブル電源として、小型かつ軽量で高エネルギー密度を有する電池、特に二次電池の開発が進められている。中でも、リチウムイオン二次電池は、従来の水を溶媒とする液状電解質を用いた鉛電池またはニッケル・カドミウム電池に比べて高いエネルギー密度が得られることから、大きく期待されている。

【0003】このリチウムイオン二次電池の負極材料としては、リチウムを吸蔵および離脱可能な炭素材料が実用化されており、中でも、難黒鉛化炭素は放電時の電位形状がなだらかで容量の残量表示が容易であることから広く用いられている。

【0004】一方、正極材料としては、リチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物およびリチウム・ニッケル複合酸化物などが実用化されている。これらのうちリチウム・コバルト複合酸化物は、電池容量、コストおよび熱的安定性などの各面でのバランスに最も優れており、現在広く利用されている。また、リチウム・マンガン複合酸化物は電池容量が低く高温保存特性が若干悪いなどの欠点があるものの、原料の価格および安定供給の面において優れており、今後の活用に向け研究が進められている。

【0005】なお、これらの正極材料については、充放電の繰り返しによる容量の減少が見られたため、充放電サイクル特性を改善するための様々な改良がこれまでに試みられている。例えば、リチウム・コバルト複合酸化物に関しては、コバルトの一部を遷移金属、アルカリ金属、アルミニウム(Al)またはホウ素で置換することが報告されている(特開平4-25316号公報、特開平7-176302号公報および特公平4-24831号公報参照)。リチウム・マンガン複合酸化物に関しては、マンガンの一部を他の元素で置換する方法の他に、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ と $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ との複合体を用いる方法(特開平6-338320号公報参照)、あるいはリチウム・マンガン複合酸化物の表面にホウ素を被覆する方法(特開平8-73527号公報参照)などが報告されている。また、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・コバルト複合酸化物とを混合して用いることにより、充放電における正極の膨張および収縮を抑制する方法も報告されている(特許第2751624号公報参照)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、正極にリチウム・コバルト複合酸化物、リチウム・マンガン複合酸化物あるいはこれらを混合して用いた二次電池では、例えば $45^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$ の高温環境下で保存あるいは使用すると特性が低下してしまうという問題があった。特に、携帯電話などの情報端末に用いられる場合には、高温保存の後に $-20^\circ\text{C}$ 程度の低温で使用されることもあるが、高温保存後には十分な電池特性を得ることができなかった。また、負極に難黒鉛化炭素を用いた場合には、高温使用後に重負荷での放電容量が低下してしまい、ノートパソコンのように高温下にさらされやすくかつ重負荷放電容量が重要である用途に対しては、十分な特性が得られなかった。更に、これらの二次電池では、リチウム・マンガン複合酸化物およびリチウム・コバルト複合酸化物の粒径によっては十分に充放電サイクル特

性を向上させることができないという問題もあった。

【0007】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、高温保存特性に優れ、更に高温使用後の負荷特性および充放電サイクル特性にも優れた二次電池を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明による二次電池は、リチウムと、マンガンと、マンガン以外の金属元素およびホウ素(B)からなる群のうちの少なくとも1種の第1の元素とを含むマンガン含有酸化物と、リチウムと、金属元素およびホウ素からなる群のうちの少なくともコバルト(Co)とを含むコバルト含有酸化物とを含有する正極を備えたものである。

【0009】本発明による二次電池では、正極に、リチウム、マンガンおよび第1の元素を含有するマンガン含有酸化物と、リチウムおよびコバルトを含有するコバルト含有酸化物とを含んでいるので、高温保存後においても優れた電池特性が得られる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0011】図1は、本発明の一実施の形態に係る二次電池の断面構成を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えば、ニッケル(Ni)の鍍金がされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

【0012】電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0013】巻回電極体20は、例えばセンターピン2

4を中心にして巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(A1)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

【0014】正極21は、例えば、正極合剤層と正極集電体層とにより構成されており、正極集電体層の両面あるいは片面に正極合剤層が設けられた構造を有している。正極集電体層は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層は、例えば、以下に述べるマンガン含有酸化物とコバルト含有酸化物とを含んでおり、必要に応じて更に、黒鉛などの導電剤およびポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいる。

【0015】マンガン含有酸化物は、リチウムと、マンガんと、マンガン以外の金属元素およびホウ素よりなる群のうちの少なくとも1種の第1の元素と、酸素とを含んでいる。このマンガン含有酸化物は例えば立方晶(スピネル)構造あるいは正方晶構造を有しており、第1の元素はマンガン原子のサイトの一部にマンガン原子と置換されて存在している。このようにマンガンの一部を第1の元素で置換することによりこのマンガン含有酸化物は結晶構造が安定化すると考えられ、これにより、この二次電池では、高温保存後の容量維持率および高温サイクル後の重負荷放電容量維持率を向上させることができるようになっている。

【0016】マンガン含有酸化物の化学式は、第1の元素をMaで表すと、 $Li_x Mn_{2-y} Ma_y O_4$ で示される。xの値は例えば $0.9 \leq x \leq 2$ の範囲内であり、yの値は $0.01 \leq y \leq 0.5$ の範囲内であることが好ましい。すなわち、マンガンに対する第1の元素の組成比Ma/Mnは、モル比で $0.01/1.99$ 以上 $0.5/1.5$ 以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内において結晶構造がより安定し、これよりも第1の元素が少ないと置換による十分な効果を得ることができず、第1の元素が多いと高温保存後における低温での放電エネルギーおよび高温使用後の重負荷放電容量維持率が低くなってしまうからである。なお、より好ましいxおよびyの範囲は、 $0.9 \leq x \leq 1.4$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.3$ である。

【0017】第1の元素としては、具体的には、鉄、ニッケル、コバルト、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、アルミニウム、スズ(Sn)、クロム(Cr)、バナジウム(V)、チタン(Ti)、マグネシウム(Mg)、カルシウム(Ca)およびストロンチウム(Sr)からなる群のうちの少なくとも1種が好ましく、中でも、鉄、ニッケル、コバルト、亜鉛、アルミニウム、スズ、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウムおよびストロン

チウムからなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。これらを第1の元素とするマンガン含有酸化物は比較的容易に得ることができ、化学的にも安定だからである。

【0018】コバルト含有酸化物は、リチウムと、金属元素およびホウ素からなる群のうちの少なくともコバルトと、酸素とを含んでいる。このコバルト含有酸化物は例えば層状構造を有しており、コバルト以外の金属元素およびホウ素からなる群のうちの少なくとも1種の第2の元素がコバルト原子のサイトの一部にコバルト原子と置換されて存在する場合もある。このコバルト含有酸化物の化学式は、第2の元素をMbで表すと、代表的には  $LiCo_{1-z}Mb_zO_2$  で示される。リチウムと酸素との組成比は  $Li : O = 1 : 2$  でなくてもよく、 $z$  の値は  $0 \leq z \leq 0.5$  の範囲内であることが好ましい。すなわち、コバルトに対する第2の元素の組成比  $Mb/Co$  は、モル比で0以上0.5/0.5以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内において結晶構造が安定し、第2の元素が多いと高温保存後における低温での放電エネルギーが低くなってしまいうからである。

【0019】また、このコバルト含有酸化物は、例えば負極22に後述する難黒鉛化炭素を用いる場合には、少なくとも1種の第2の元素がコバルト原子のサイトの一部にコバルト原子と置換されて存在することが好ましい。これによりコバルト含有酸化物は結晶構造がより安定化すると考えられ、高温サイクル後の重負荷放電容量維持率を向上させることができるからである。その場合、 $z$  の値は  $0.01 \leq z \leq 0.5$  の範囲内であることが好ましい。すなわち、コバルトに対する第2の元素の組成比  $Mb/Co$  は、モル比で  $0.01/0.99$  以上  $0.5/0.5$  以下の範囲内であることが好ましい。この範囲内において、結晶構造がより安定し、高温使用後の重負荷放電容量維持率をより向上させることができるからである。なお、 $z$  のより好ましい範囲は  $0.01 \leq z \leq 0.25$  である。

【0020】第2の元素としては、具体的には、鉄、ニッケル、マンガン、銅、亜鉛、アルミニウム、スズ、ホウ素、ガリウム (Ga)、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウム、カルシウムおよびストロンチウムからなる群のうちの少なくとも1種が挙げられて、中でも、鉄、マンガン、亜鉛、アルミニウム、スズ、ホウ素、ガリウム、クロム、バナジウム、チタン、マグネシウムおよびストロンチウムからなる群のうちの少なくとも1種が好ましい。これらを第2の元素とするコバルト含有酸化物は比較的容易に得ることができ、化学的にも安定だからである。

【0021】正極21におけるマンガン含有酸化物とコバルト含有酸化物との混合比は、質量比で、マンガン含有酸化物10～80に対してコバルト含有酸化物90～20であることが好ましい。マンガン含有酸化物は高温雰囲気において後述する電解質中で著しく劣化してしま

うので、これよりもマンガン含有酸化物の含有量が多いと、高温保存後に内部抵抗が増大してしまい、容量が低下してしまうからである。また逆に、これよりもコバルト含有酸化物の含有量が多いと、高温保存後における低温での放電エネルギーが低くなってしまいうからである。また、この範囲外では高温使用後における重負荷放電容量を十分に改善できないからである。中でも、高温使用後における重負荷放電容量を改善したい場合には、質量比で、マンガン含有酸化物40～80に対してコバルト含有酸化物60～20とすればより高い効果を得ることができるので好ましい。

【0022】マンガン含有酸化物およびコバルト含有酸化物の平均粒径はそれぞれ  $30 \mu m$  以下であることが好ましい。これよりも平均粒径が大きいと、充放電に伴う正極21の膨張および収縮を十分に抑制することができず、常温において十分な充放電サイクル特性を得ることができないからである。これらの平均粒径は例えばレーザ回折法により求められる。また、例えば負極22に難黒鉛化炭素を用いる場合には、マンガン含有酸化物およびコバルト含有酸化物の比表面積を規定することにより、高温環境下の重負荷サイクル特性を改善することができる。

【0023】なお、これらマンガン含有酸化物およびコバルト含有酸化物は、例えば、リチウム化合物、マンガン化合物および第1の元素を含む化合物、またはリチウム化合物、コバルト化合物および必要に応じて第2の元素を含む化合物をそれぞれ用意し、それらを所望の比で混合したのち、酸素存在雰囲気中において  $600^\circ C \sim 1000^\circ C$  の温度で加熱焼成することにより得ることができる。その際、原料の化合物としては、炭酸塩、水酸化物、酸化物、硝酸塩あるいは有機酸塩などがそれぞれ用いられる。

【0024】負極22は、例えば、正極21と同様に、負極集電体層の両面あるいは片面に負極合剤層がそれぞれ設けられた構造を有している。負極集電体層は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層は、例えば、リチウム金属、またはリチウム金属電位を基準として例えば2V以下の電位でリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて更に、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいる。

【0025】リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、例えば、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物が挙げられる。これら金属、合金あるいは化合物は、例えば、化学式  $D_xE_yLi_z$  で表されるものである。この化学式において、Dはリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表し、EはリチウムおよびD以外の金

属元素および半導体元素のうち少なくとも1種を表す。また、 $s$ 、 $t$ および $u$ の値は、それぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ である。

【0026】中でも、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素あるいは半導体元素としては、4B族の金属元素あるいは半導体元素が好ましく、特に好ましくはケイ素あるいはスズであり、最も好ましくはケイ素である。これらの合金あるいは化合物も好ましく、具体的には、 $\text{SiB}_4$ 、 $\text{SiB}_6$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$ 、 $\text{Mg}_2\text{S}$ 、 $\text{Ni}_2\text{Si}$ 、 $\text{TiSi}_2$ 、 $\text{MoSi}_2$ 、 $\text{CoSi}_2$ 、 $\text{NbSi}_2$ 、 $\text{CaSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{Cu}_5\text{Si}$ 、 $\text{FeSi}_2$ 、 $\text{MnSi}_2$ 、 $\text{NbSi}_2$ 、 $\text{TaSi}_2$ 、 $\text{VSi}_2$ 、 $\text{WSi}_2$  あるいは  $\text{ZnSi}_2$  などが挙げられる。

【0027】リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としては、また、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子材料なども挙げられる。炭素材料としては、例えば、難黒鉛化炭素、人造黒鉛、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭あるいはカーボンブラック類などが挙げられる。このうち、コークス類には、ピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などの高分子材料を適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデンあるいは酸化スズなどが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレンあるいはポリビロールなどが挙げられる。

【0028】特に、炭素材料は優れた放電容量およびサイクル特性を得ることができるので好ましい。中でも、黒鉛は高い放電容量を得ることができるので好ましく、難黒鉛化炭素は放電電位形状がなだらかで容量の残留表示が容易であり、サイクル特性にも優れているので好ましい。なお、黒鉛は、真密度が $2.1 \text{ g/cm}^3$ 以上、より好ましくは $2.18 \text{ g/cm}^3$ 以上で、(002)面のC軸結晶子厚みが $14.0 \text{ nm}$ 以上であり、(002)面の面間隔が $0.34 \text{ nm}$ 未満、より好ましくは $0.335 \text{ nm}$ 以上 $0.337 \text{ nm}$ 以下のものを言う。難黒鉛化炭素は、黒鉛構造がほとんど発達していない炭素材料のうち(002)面の面間隔が $0.372 \text{ nm}$ 以上で、真密度が $1.70 \text{ g/cm}^3$ 未満であり、不活性ガスである $\text{N}_2$ 気流中での発熱ピークが $700^\circ\text{C}$ 以上にならないものを言う。

【0029】セパレータ23は、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック製の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【0030】このセパレータ23には液状の電解質であ

る電解液が含まれている。この電解液は、溶媒に電解質塩として例えばリチウム塩が溶解されたものである。溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、アニソール、酢酸エステル、酪酸エステルあるいはプロピオン酸エステルなどの非水溶媒が好ましく、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。

【0031】リチウム塩としては、例えば、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiBr}$ などがあり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。中でも、 $\text{LiPF}_6$ は高い導電率を得ることができ、酸化安定性にも優れているので好ましく、 $\text{LiBF}_4$ は熱的安定性および酸化安定性に優れているので好ましい。

【0032】この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0033】まず、例えば、マンガン含有酸化物と、コバルト含有酸化物と、必要に応じて導電剤および結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極21を作製する。

【0034】次いで、例えば、負極材料と、必要に応じて結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極22を作製する。

【0035】続いて、正極集電体層に正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体層に負極リード26を溶接などにより取り付け。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード26の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード27の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含ませる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガスケッ



ト17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0036】この二次電池は次のように作用する。

【0037】この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して負極22に吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して正極21に吸蔵される。ここでは、正極21に第1の元素を含むマンガン含有酸化物とコバルト含有酸化物とを含有しているので、高温保存後においても電池容量が低下せず、高い容量維持率が得られる。また、高温使用後においても高い重負荷放電容量維持率が得られる。

【0038】このように本実施の形態に係る二次電池によれば、正極21に、リチウム、マンガンおよび第1の元素を含むマンガン含有酸化物と、リチウムおよびコバルトを含むコバルト含有酸化物とを含有するようにしたので、高温で保存しても電池容量が低下せず、容量維持率を改善することができる。よって、例えば、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどに用いられる場合に、車中に放置されたり使用時に温度が上昇したりなどして40℃～60℃程度的高温環境下にさらされたとしても、優れた電池特性を保持することができる。

【0039】特に、コバルト含有酸化物がリチウムおよびコバルトに加えて第2の元素を含むようにすれば、高温使用後の重負荷放電容量維持率も改善することができる。よって、特にラップトップコンピュータなどに用いられる場合に、高温環境下にさらされたとしても、優れた重負荷放電容量を得ることができる。

【0040】また、マンガン含有酸化物のマンガンに対する第1の元素のモル比を0.01/1.99以上とすれば、高温保存後の容量維持率をより向上させることができ、更に、マンガン含有酸化物のマンガンに対する第1の元素のモル比を0.01/1.99以上とし、コバルト含有酸化物のコバルトに対する第2の元素のモル比を0.01/0.99以上とすれば、高温使用後の重負

荷放電容量維持率をより向上させることができる。

【0041】加えて、マンガン含有酸化物のマンガンに対する第1の元素のモル比を0.5/1.5以下とするか、またはコバルト含有酸化物のコバルトに対する第2の元素のモル比を0.5/0.5以下とすれば、高温保存後に例えば-20℃程度の低温で使用しても、十分な放電エネルギーを得ることができる。よって、例えば、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどに用いられる場合に、温度変動の激しい環境下に置かれたとしても、優れた電池特性を保持することができる。

【0042】更にまた、マンガン含有酸化物とコバルト含有酸化物との混合比を、質量比でマンガン含有酸化物10～80に対してコバルト含有酸化物90～20とするようにすれば、高温保存後の電池特性をより向上させることができる。

【0043】加えてまた、マンガン含有酸化物およびコバルト含有酸化物の平均粒径をそれぞれ30μm以下とすれば、充放電に伴う正極21の膨張および収縮を抑制することができ、常温において十分な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0044】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について、図1を参照して詳細に説明する。

【0045】(実施例1-1～1-10) まず、炭酸リチウム( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )と二酸化マンガ ( $\text{MnO}_2$ )と三酸化二クロム( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )とを混合し、空気中において850℃で5時間焼成してリチウムとマンガンと第1の元素(Ma)としてクロムとを含むマンガン含有酸化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$ を作製した。その際、実施例1-1～1-10で原料の混合比を変化させ、マンガン含有酸化物の組成が表1に示したようになるように調整した。次いで、得られたマンガン含有酸化物を粉碎し、平均粒径を20μmとした。平均粒径の測定はレーザー回折法により行った。

【0046】

【表1】

	マンガン含有 酸化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$		コバルト含有 酸化物 $\text{LiCo}_{1-z}\text{Al}_z\text{O}_2$	高温保存後 の常温放電 容量維持率 (%)	高温保存後 の低温放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル の容量 維持率 (%)
	x	y	z			
実施例1-1	1.0	0.2	0	98	3.2	89
実施例1-2	1.0	0.2	0.01	97	3.2	86
実施例1-3	1.0	0.2	0.5	96	3.2	87
実施例1-4	1.0	0.2	0.6	95	2.3	85
実施例1-5	0.9	0.2	0.2	97	3.1	87
実施例1-6	1.1	0.2	0.2	97	3.2	89
実施例1-7	1.0	0.6	0.2	95	2.4	85
実施例1-8	1.0	0.5	0.2	97	3.2	87
実施例1-9	1.0	0.1	0.2	97	3.2	87
実施例1-10	1.0	0.01	0.2	95	3.1	88
比較例1-1	1.0	0	0.2	89	3.0	86

【0047】また、炭酸リチウムと一酸化コバルト ( $\text{CoO}$ ) と実施例に応じて三酸化二アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) とを混合し、空気中において  $900^\circ\text{C}$  で5時間焼成してリチウムとコバルトと第2の元素 ( $\text{Mb}$ ) として実施例に応じてアルミニウムとを含むコバルト含有酸化物  $\text{LiCo}_{1-z}\text{Al}_z\text{O}_2$  を作製した。ここでも、実施例1-1～1-10で原料の混合比を変化させ、コバルト含有酸化物の組成が表1に示したようになるように調整した。次いで、得られたコバルト含有酸化物を粉碎し、平均粒径を  $10\mu\text{m}$  とした。平均粒径の測定は同様にレーザ回折法により行った。

【0048】続いて、得られたマンガン含有酸化物10質量部とコバルト含有酸化物90質量部とを混合したのち、この混合粉末90質量部に対して導電剤としてグラファイト7質量部および結着剤としてポリフッ化ビニリデン3質量部を混合して正極合剤を調製した。正極合剤を調整したのち、この正極合剤を溶剤であるN-メチルピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚さ  $20\mu\text{m}$  の帯状のアルミニウム箔よりなる正極集電体層の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極21を作製した。そののち、正極集電体層の一端部にアルミニウム製の正極リード25を取り付けた。

【0049】次いで、フィラーとしての石炭系コークス100質量部にバインダとしてのコールタール系ピッチを30質量部を加え、約  $100^\circ\text{C}$  で混合したのち、プレス機により圧縮成型し、 $1000^\circ\text{C}$  以下の温度で熱処理することにより炭素成型体を作製した。続いて、この炭素成型体に  $200^\circ\text{C}$  以下で溶融させたコールタール系ピ

ッチを含浸し、 $1000^\circ\text{C}$  以下で熱処理するというピッチ含浸/熱処理工程を数回繰り返したのち、不活性雰囲気中において  $2700^\circ\text{C}$  で熱処理し、黒鉛化成型体を作製した。そののち、この黒鉛化成型体を粉碎分級し、粉末状とした。

【0050】得られた黒鉛化粉末について、X線回折法により構造解析を行ったところ、(002)面の面間隔は  $0.337\text{nm}$  であり、(002)面のC軸結晶子厚みは  $50.0\text{nm}$  であった。また、ピクノメータ法により求めた真密度は  $2.23\text{g}/\text{cm}^3$  であり、嵩密度は  $0.83\text{g}/\text{cm}^3$  であり、平均形状パラメータは10であった。更に、BET (Brunauer, Emmett, Teller) 法により求めた比表面積は  $4.4\text{m}^2/\text{g}$  であり、レーザ回折法により求めた粒度分布は、平均粒径が  $31.2\mu\text{m}$ 、累積10%粒径が  $12.3\mu\text{m}$ 、累積50%粒径が  $29.5\mu\text{m}$ 、累計90%粒径が  $53.7\mu\text{m}$  であった。加えて、島津微小圧縮試験機 (島津製作所製) を用いて求めた黒鉛化粒子の破壊強度は、平均値で  $7.0 \times 10^7\text{Pa}$  であった。

【0051】黒鉛化粉末を得たのち、この黒鉛化粉末90質量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン10質量部とを混合して負極合剤を調製し、溶剤であるN-メチルピロリドンに分散して負極合剤スラリーとした。負極合剤スラリーを作製したのち、この負極合剤スラリーを厚さ  $10\mu\text{m}$  の帯状の銅箔よりなる負極集電体層の両面に均一に塗布して乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極22を作製した。そののち、負極集電体層の一端部に銅製の負極リード26を取り付けた。

【0052】正極21および負極22をそれぞれ作製し



たのち、厚さ25 $\mu$ mの微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層して径4.0mmの芯に渦巻状に多数巻回し、最外周部を接着テープで固定して巻回電極体20を作製した。

【0053】巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一对の絶縁板12、13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、巻回電極体20をニッケル鍍金した鉄製の電池缶11の内部に収納した。なお、電池缶11には、外径18.0mm、内径17.38mm、缶肉厚0.31mm、高さ6.5mmのものを用いた。巻回電極体20を電池缶11の内部に収納したのち、電池缶11の内部に電解液を注入した。電解液には、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンとを等容量混合した溶媒に電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1.0mol/lの割合で溶解させたものを用いた。そののち、表面にアスファルトを塗布したガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、図1に示した円筒型の二次電池を実施例1-1~1-10についてそれぞれ作製した。なお、実施例1-1~1-10の二次電池は、マンガン含有酸化物またはコバルト含有酸化物の組成が異なることを除き、他は同一である。

【0054】得られた二次電池について、高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。高温保存特性としては、高温保存後の常温放電容量維持率と低温放電エネルギーとをそれぞれ求めた。それらの結果を表1にそれぞれ示す。

【0055】なお、高温保存後の常温放電容量維持率は次のようにして求めた。まず、23℃の恒温槽中において充放電を行い初期放電容量を求めた。その際、充電は1Aの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で充電時間の総計が3時間に達するまで行い、放電は0.5Aの定電流で終止電圧3.0Vまで行った。次いで、この充電条件で再び充電したのち、60℃のオープン中で2週間保存した。続いて、23℃の恒温槽中において、一旦終止電圧3.0Vまで放電したのち、上述の充放電条件で充放電を10サイクル行い、10サイクル中で最も高かった値を高温保存後の放電容量とし、初期放電容量に対する割合を高温保存後の常温放電容量維持率とした。

【0056】また、高温保存後の低温放電エネルギーは、60℃で2週間保存したのち、23℃の恒温槽中において一旦終止電圧3.0Vまで放電したのち、上述の充電条件で充電を行い、-20℃の恒温槽中において上述の放電条件で放電を行った結果から求めた。

【0057】更に、常温における充放電サイクル特性としては、23℃の恒温槽中で上述の充放電条件で充放電

を200サイクル行い、2サイクル目の放電容量に対する200サイクル目の放電容量の割合（容量維持率）を求めた。

【0058】実施例1-1~1-10に対する比較例1-1として、マンガン含有酸化物およびコバルト含有酸化物の組成を表1に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1~1-10と同様にして二次電池を作製した。比較例1-1についても、実施例1-1~1-10と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を表1にそれぞれ示す。

【0059】表1から分かるように、実施例1-1~1-10ではいずれも高温保存後の常温放電容量維持率について95%以上と高い値が得られたのに対して、マンガンを含むクロムで置換していないマンガン含有酸化物を用いた比較例1-1では89%と低い値しか得られなかった。すなわち、マンガン含有酸化物にクロムを含むようにすれば、高温保存後における常温放電容量維持率を改善できることが分かった。

【0060】また、コバルト含有酸化物のコバルトに対するアルミニウムのモル比(A1/Co)が0.5/0.5よりも大きい実施例1-4、およびマンガン含有酸化物のマンガンに対するクロムのモル比(Cr/Mn)が0.5/1.5よりも大きい実施例1-7では、高温保存後の低温放電エネルギーが2.4Wh以下と低い値しか得られなかったのに対して、他の実施例では3.0Wh以上と高い値が得られた。すなわち、マンガン含有酸化物のマンガンに対するクロムのモル比(Cr/Mn)を0.5/1.5以下とし、コバルト含有酸化物のコバルトに対するアルミニウムのモル比(A1/Co)を0.5/0.5以下とすれば、高温保存後における低温放電エネルギーを大きくできることが分かった。なお、常温における充放電サイクル特性についてはいずれも良好な結果が得られた。

【0061】(実施例1-11~1-22) 実施例1-11~1-16では、第1の元素(Ma)を表2に示したように変化させてマンガン含有酸化物を作製したことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。なお、マンガン含有酸化物を作製する際には、実施例1-1の三酸化二クロムに変えて実施例1-11では三酸化二鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を用い、実施例1-12では三酸化二アルミニウムを用い、実施例1-13では一酸化マグネシウム(MgO)を用い、実施例1-14では一酸化亜鉛(ZnO)を用い、実施例1-15では一酸化スズ(SnO)を用い、実施例1-16では一酸化コバルトおよび三酸化二クロムを用いた。

【0062】

【表2】

	マンガン含有 酸化物 ( $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_4$ )	コバルト含有 酸化物 ( $\text{LiCo}_1-\text{zMb}_z\text{O}_2$ )		高温保存後 の常温放電 容量維持率 (%)	高温保存後 の低温放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
	Ma	Mb	Z			
実施例1-1	Cr	—	0	98	3.2	89
実施例1-11	Fe	—	0	97	3.2	87
実施例1-12	Al	—	0	97	3.3	88
実施例1-13	Mg	—	0	97	3.2	88
実施例1-14	Zn	—	0	96	3.1	86
実施例1-15	Sn	—	0	96	3.1	88
実施例1-16	( $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$ )	—	0	98	3.2	86
実施例1-17	Cr	Ni	0.2	97	3.1	86
実施例1-18	Cr	Ga	0.2	96	3.1	88
実施例1-19	Cr	Mg	0.2	97	3.1	87
実施例1-20	Cr	Zn	0.2	97	3.2	88
実施例1-21	Cr	Sn	0.2	97	3.1	87
実施例1-22	Cr	( $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ )	0.2	97	3.2	89

【0063】また、実施例1-17～1-22では、表2に示した組成となるように第2の元素(Mb)を変化させてコバルト含有酸化物を作製したことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。なお、コバルト含有酸化物を作製する際には、炭酸リチウムおよび一酸化コバルトに加えて実施例1-17では一酸化ニッケル( $\text{NiO}$ )を混合し、実施例1-18では三酸化二ガリウム( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ )を混合し、実施例1-19では一酸化マグネシウムを混合し、実施例1-20では一酸化亜鉛を混合し、実施例1-21では一酸化スズを混合し、実施例1-22では一酸化ニッケルおよび三酸化二アルミニウムを混合した。

【0064】実施例1-11～1-22についても、実施例1-1と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を実施例1-1の結果と共に表2に示す。

【0065】表2から分かるように、実施例1-11～1-22では、高温保存後の常温放電容量維持率が96%以上、高温保存後の低温放電エネルギーが3.1Wh以上と共に実施例1-1と同様に高い値が得られた。また、常温における充放電サイクル特性についても良好な結果が得られた。すなわち、第1の元素をクロム以外の

他の元素に変えたマンガン含有酸化物を用いても、アルミニウム以外の他の第2の元素を含むコバルト含有酸化物を用いても、実施例1-1と同様に優れた高温保存特性を得られることが分かった。

【0066】(実施例1-23～1-26)マンガン含有酸化物とコバルト含有酸化物との混合比を表3に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。また、実施例1-1および実施例1-23～1-26に対する比較例1-2として、マンガン含有酸化物を混合しないことを除き他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。更に、実施例1-1および実施例1-23～1-26に対する比較例1-3として、コバルト含有酸化物を混合しないことを除き他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。実施例1-23～1-26および比較例1-2、1-3についても、実施例1-1と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を実施例1-1の結果と共に表3に示す。

【0067】

【表3】

	混合比率 (質量部)		高温保存後の 常温放電 容量維持率 (%)	高温保存後の 低温放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
	マンガン含有 酸化物 LiMn <sub>1.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	コバルト含有 酸化物 LiCoO <sub>2</sub>			
実施例 1-1	10	90	98	3.2	89
実施例 1-23	20	80	97	3.2	88
実施例 1-24	40	60	95	3.3	88
実施例 1-25	60	40	94	3.2	87
実施例 1-26	80	20	93	3.1	86
比較例 1-2	0	100	97	2.5	88
比較例 1-3	100	0	89	3.0	86

【0068】表3から分かるように、マンガン含有酸化物の混合比が高いと高温保存後の低温放電エネルギーが大きく、コバルト含有酸化物の混合比が高いと高温保存後の常温放電容量維持率が高い傾向が見られた。中でも、実施例1-1および実施例1-23～1-26は、高温保存後の常温放電容量維持率が93%以上、高温保存後の低温放電エネルギーが3.1Wh以上と共に優れていた。これに対して、マンガン含有酸化物を含まない比較例1-2は、高温保存後の低温放電エネルギーが小さく、コバルト含有酸化物を含まない比較例1-3は、高温保存後の常温放電容量維持率が低かった。

【0069】すなわち、マンガン含有酸化物とコバルト含有酸化物との混合比を、質量比でマンガン含有酸化物10～80に対してコバルト含有酸化物90～20とす

れば、優れた高温保存特性を得られることが分かった。なお、常温における充放電サイクル特性についてはいずれも良好な結果が得られた。

【0070】(実施例1-27～1-33)マンガン含有酸化物またはコバルト含有酸化物の平均粒径を表4に示したように変化させたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。実施例1-27～1-33についても、実施例1-1と同様にして高温保存特性および常温における充放電サイクル特性をそれぞれ調べた。得られた結果を実施例1-1の結果と共に表4に示す。

【0071】

【表4】

	平均粒径 (μm)		高温保存後の 常温放電 容量維持率 (%)	高温保存後の 低温放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
	マンガン含有 酸化物 LiMn <sub>1.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	コバルト含有 酸化物 LiCoO <sub>2</sub>			
実施例 1-1	20	10	98	3.2	89
実施例 1-27	30	10	97	3.3	87
実施例 1-28	1	10	96	3.2	86
実施例 1-29	0.1	10	97	3.2	88
実施例 1-30	10	30	98	3.2	87
実施例 1-31	10	0.1	97	3.3	87
実施例 1-32	40	10	96	3.1	79
実施例 1-33	10	40	96	3.0	79

【0072】表4から分かるように、実施例1-1および実施例1-27～1-31では、高温保存特性についても常温における容量維持率についても共に優れた結果

が得られた。これに対して、実施例1-32、1-33では、高温保存特性については優れた結果が得られたものの、常温における容量維持率については79%以下と

十分な結果が得られなかった。すなわち、マンガン含有酸化物およびコバルト含有酸化物の粒径の平均をそれぞれ  $30\mu\text{m}$  以下とすれば、常温における充放電サイクル特性を高くできることが分かった。

【0073】(実施例2-1、2-2) 実施例2-1として、負極材料として黒鉛に代えて難黒鉛化炭素を用いた二次電池を作製した。難黒鉛化炭素は次のようにして作製した。まず、出発原料として石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10質量%~20質量%導入(いわゆる酸素架橋)したのち、不活性ガス気流中において  $1000^{\circ}\text{C}$  で焼成して難黒鉛化炭素を得た。得られ

た難黒鉛化炭素についてX線回折測定を行ったところ、(002)面の面間隔は  $0.376\text{nm}$  であった。また、ピクノメータ法により真密度を測定したところ  $1.50\text{g}/\text{cm}^3$  であった。

【0074】正極材料には、マンガン含有酸化物 ( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ ) 30質量%と、コバルト含有酸化物 ( $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ) 70質量%とを混合したものを用いた。他は実施例1-1と同一とした。

【0075】

【表5】

	マンガン含有 酸化物 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ (質量%)	コバルト含有 酸化物 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ (質量%)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (質量%)	$\text{LiCoO}_2$ (質量%)	負極 材料	45℃ 200サイクル後 重負荷 放電容量 維持率 (%)
実施例 2-1	30	70	—	—	難黒鉛 化炭素	82
実施例 2-2	30	70	—	—	黒鉛	60
比較例 2-1	30	—	—	70	難黒鉛 化炭素	68
比較例 2-2	—	70	30	—	難黒鉛 化炭素	67

【0076】また、実施例2-2として、マンガン含有酸化物 ( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ ) 30質量%と、コバルト含有酸化物 ( $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ) 70質量%とを混合した正極材料を用いたことを除き、他は実施例1-1と同様にして二次電池を作製した。

【0077】更に、本実施例に対する比較例2-1、2-2として、コバルト含有酸化物に代えてリチウム・コバルト複合酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ ) を用いたことを除き、またはマンガン含有酸化物に代えてリチウム・マンガン複合酸化物 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) を用いたことを除き、実施例2-2と同様にして二次電池を作製した。

【0078】得られた実施例2-1、2-2および比較例2-1、2-2の二次電池について、高温サイクル後の重負荷放電容量維持率を求めた。それらの結果を表5に示す。

【0079】なお、高温使用後の重負荷放電容量維持率は次のようにして求めた。まず、 $23^{\circ}\text{C}$  の恒温槽中において重負荷放電条件により充放電を行い初回の重負荷放電容量を求めた。次いで、 $45^{\circ}\text{C}$  の恒温槽中において低負荷放電条件により200サイクル充放電を行ったのち、再び  $23^{\circ}\text{C}$  の恒温槽中において重負荷放電条件により充放電を行い高温使用後の重負荷放電容量を求めた。その際、充電は、重負荷放電条件および低負荷放電条件共に、 $0.5\text{A}$  の定電流で電池電圧が  $4.2\text{V}$  に達するまで行ったのち、 $4.2\text{V}$  の定電圧で充電時間の総計が3時間に達するまで行った。放電は、重負荷放電条件で

は、 $2.0\text{A}$  の定電流で終止電圧  $3.0\text{V}$  まで行い、低負荷放電条件では、 $0.5\text{A}$  の定電流で終止電圧  $3.0\text{V}$  まで行った。これにより得られた初回の重負荷放電容量に対する高温使用後の重負荷放電容量の割合を高温使用後の重負荷放電容量維持率とした。

【0080】表5から分かるように、正極材料にマンガン含有酸化物とコバルト含有酸化物とを用いると共に、負極材料に難黒鉛化炭素を用いるようにすれば、高温サイクル後の重負荷放電容量維持率を向上させることができる。

【0081】なお、上記実施例では、マンガン含有酸化物およびコバルト含有酸化物の組成について具体的に例を挙げて説明したが、上記実施の形態において説明した他のマンガン含有酸化物および他のコバルト含有酸化物を用いても、上記実施例と同様の結果を得ることができる。

【0082】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液を用いた二次電池について説明したが、電解液に代えて、リチウム塩を含有する電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝導性を有する高分子化合物にリチウム塩を分散させた固体状の電解質あるいは固体状の無機伝導体よりなる電解質などの他の電解質を用いるようにしてもよい。

【0083】その際、ゲル状の電解質には、電解液を吸収してゲル化するものであれば種々の高分子化合物を用いることができる。そのような高分子化合物としては、例えば、ポリビニリデンフルオロライドあるいはビニリデンフルオロライドとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体などのフッ素系高分子化合物、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、またはポリアクリロニトリルが挙げられる。中でも、フッ素系高分子化合物は酸化還元の高いので好ましい。

【0084】固体状の電解質には、高分子化合物として、例えば、ポリエチレンオキサイドあるいはポリエチレンオキサイドを含む架橋体などのエーテル系高分子化合物、ポリメタクリレートなどのエステル系高分子化合物、アクリレート系高分子化合物を単独あるいは混合して、または分子中に共重合させて用いることができる。また、無機伝導体としては、窒化リチウム、ヨウ化リチウムあるいは水酸化リチウムの多結晶、ヨウ化リチウムと三酸化アルミニウムとの混合物、またはヨウ化リチウムと硫化リチウムと亜硫化ニリンとの混合物などを用いることができる。

【0085】また、上記実施の形態および実施例では、巻回構造を有する円筒型の二次電池について一例を具体的に挙げて説明したが、本発明は他の構成を有する円筒型の二次電池についても適用することができる。加えて、円筒型以外のコイン型、ボタン型、角型あるいはラミネートフィルムの内部に電極素子が封入された型などの他の形状を有する二次電池についても同様に適用することができる。

【0086】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項6のいずれか1項に記載の二次電池によれば、リチウム、マンガンおよび第1の元素を含むマンガン含有酸化物と、リチウムおよびコバルトを含むコバルト含有酸化物とを含有する正極を備えるようにしたので、高温で保存しても電池容量が低下せず、容量維持率を改善することができる。よって、例えば、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどに用いられる場合に、車中に放置されたり使用時に温度が上昇したりなどして40℃～60℃程度の高温環境下にさらされたとしても、優れた

電池特性を保持することができるという効果を奏する。

【0087】特に、請求項2または請求項3記載の二次電池によれば、マンガン含有酸化物のマンガンに対する第1の元素のモル比を0.5/1.5以下とするか、またはコバルト含有酸化物のコバルトに対する第2の元素のモル比を0.5/0.5以下とするようにしたので、高温保存後に例えば-20℃程度の低温で使用しても、十分な放電エネルギーを得ることができる。よって、例えば、携帯電話あるいはラップトップコンピュータなどに用いられる場合に、温度変動の激しい環境下に置かれたとしても、優れた電池特性を保持することができるという効果を奏する。

【0088】また、請求項4記載の二次電池によれば、マンガン含有酸化物とコバルト含有酸化物との混合比を、質量比でマンガン含有酸化物10～80に対してコバルト含有酸化物90～20とするようにしたので、高温保存後および高温使用後の電池特性をより向上させることができるという効果を奏する。

【0089】更に、請求項5記載の二次電池によれば、マンガン含有酸化物およびコバルト含有酸化物の平均粒径をそれぞれ30μm以下とするようにしたので、充放電に伴う正極の膨張および収縮を抑制することができ、常温において十分な充放電サイクル特性を得ることができるという効果を奏する。

【0090】加えて、請求項6記載の二次電池によれば、負極が難黒鉛化炭素を含有するようにしたので、高温使用後の重負荷放電容量維持率も改善することができる。よって、例えばラップトップコンピュータなどに用いられる場合に、高温環境下にさらされたとしても、優れた電池特性を発揮することができるという効果を奏する。

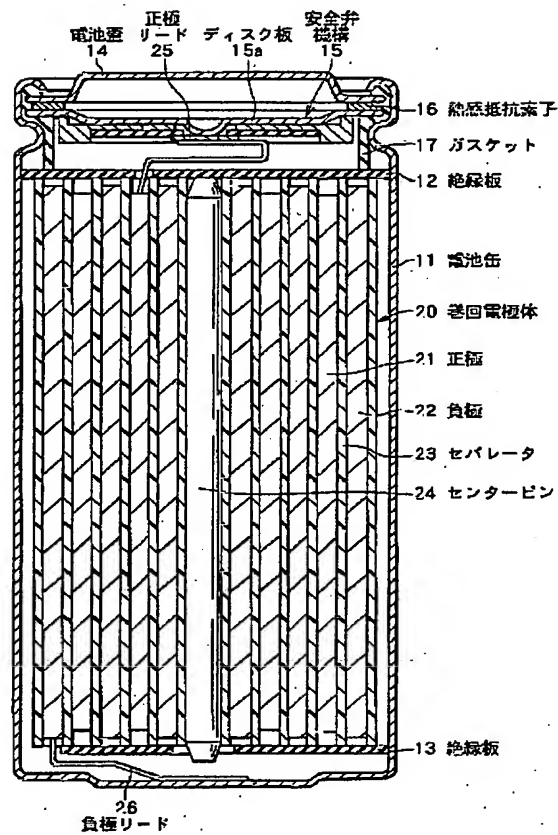
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

11…電池缶、12、13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、15a…ディスク板、16…熱感抵抗素子、17…ガスケット、20…巻回電極体、21…正極、22…負極、23…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 久山 純司  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
ー株式会社内

(72)発明者 熊川 昌志  
福島県安達郡本宮町宇樋ノ口2番地 ソニ  
ー福島株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK03 AL02 AL06  
AL07 AL08 AL12 AL16 AM03  
AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14  
BJ27 HJ01 HJ02 HJ05  
5H050 AA05 AA07 AA10 BA16 BA17  
CA09 CB02 CB07 CB08 CB09  
CB12 CB20 CB22 HA01 HA02  
HA05



\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A rechargeable battery provided with an anode containing a cobalt content oxide characterized by comprising the following.

Lithium (Li).

Manganese (Mn).

A manganese content oxide containing at least one sort of 1st elements of the groups which consist of metallic elements and boron (B) other than manganese.

It is cobalt (Co) of the groups which consist of lithium, and a metallic element and boron at least.

[Claim 2]The rechargeable battery according to claim 1, wherein a mole ratio (the 1st element/manganese) of the 1st element to manganese of said manganese content oxide is within the limits of 0.5/1.5 or less [ 0.01/1.99 or more ].

[Claim 3]The rechargeable battery according to claim 1 if it is made into the 2nd element except cobalt of the groups which consist of a metallic element and boron in said cobalt content oxide, wherein a mole ratio (the 2nd element/cobalt) of the 2nd element to cobalt is within the limits of 0.5/0.5 or less [ 0 or more ].

[Claim 4]The rechargeable battery according to claim 1 which the mixture ratio of a manganese content oxide and a cobalt content oxide in said anode is a mass ratio, and is characterized by being the cobalt content oxides 90-20 to the manganese content oxides 10-80.

[Claim 5]The rechargeable battery according to claim 1, wherein mean particle diameter of said manganese content oxide and said cobalt content oxide is 30 micrometers or less, respectively.

[Claim 6]The rechargeable battery according to any one of claims 1 to 5 which is a rechargeable battery provided with said anode and a negative electrode, and is characterized by said negative electrode containing difficulty graphitized carbon.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the rechargeable battery provided with the anode containing the cobalt content oxide containing the manganese content oxide, lithium, and cobalt (Co) containing lithium (Li) and manganese (Mn).

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, with progress of electronic art, many portable electronic equipment, such as a camcorder/movie (videotape recorder), a cellular phone, or a laptop computer, spreads, and those miniaturizations and weight savings are attained. Then, as a portable power supply used for them, it is small and lightweight and development of the cell which has high energy density, especially a rechargeable battery is furthered. Especially, the rechargeable lithium-ion battery is greatly expected from a high energy density being obtained compared with the lead battery or nickel-cadmium battery using the liquid electrolyte which uses conventional water as a solvent.

[0003]As a negative pole material of this rechargeable lithium-ion battery, occlusion and a detachable carbon material are put in practical use in lithium, and difficulty graphitized carbon is especially used widely from the potential shape at the time of discharge being gently-sloping, and the residual quantity display of capacity being easy.

[0004]On the other hand, as a positive electrode material, a lithium cobalt multiple oxide, a lithium manganese multiple oxide, lithium nickel complex oxide, etc. are put in practical use. The lithium cobalt multiple oxide is [ among these ] most excellent in the balance in each field, such as cell capacity, cost, and thermal stability.

It is used widely now.

Although a lithium manganese multiple oxide has a fault, like cell capacity is low and some of a high temperature conservation characteristic are bad, it excels in the price of a raw material, and the field of adequate supply, and research is advanced towards future practical use.

[0005]About these positive electrode materials, since reduction of the capacity by repetition

of charge and discharge was seen, various improvement for improving a charge-discharge cycle characteristic is tried until now. For example, about the lithium cobalt multiple oxide, replacing some cobalt by the transition metal, an alkaline metal, aluminum (aluminum), or boron is reported (refer to JP,4-25316,A, JP,7-176302,A, and JP,4-24831,B). About a lithium manganese multiple oxide, besides the way other elements replace some manganese, How (refer to JP,6-338320,A) to use the complex of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ , Or the method (refer to JP,8-73527,A) of covering boron on the surface of a lithium manganese multiple oxide, etc. are reported. How to control the expansion and contraction of an anode in charge and discharge is also reported by by mixing and using a lithium manganese multiple oxide and a lithium cobalt multiple oxide (refer to the patent No. 2751624 gazette).

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, in the rechargeable battery which mixed and used a lithium cobalt multiple oxide, a lithium manganese multiple oxide, or these for the anode, when it was saved or used, for example under hot environments (45 \*\* - 60 \*\*), there was a problem that the characteristic will fall. When especially used for information terminals, such as a cellular phone, it might be used at about [ -20 \*\* ] low temperature after high temperature preservation, but sufficient battery characteristic was not able to be obtained after high temperature preservation. When difficulty graphitized carbon was used for a negative electrode, to the use with important load discharging capacity, sufficient characteristic was not obtained that the service capacity in heavy loading falls after elevated-temperature use, and it is easy to be exposed under an elevated temperature like a notebook computer. In these rechargeable batteries, there was also a problem that a charge-discharge cycle characteristic could not fully be raised depending on the particle diameter of a lithium manganese multiple oxide and a lithium cobalt multiple oxide.

[0007]It is in providing the rechargeable battery which this invention was made in view of this problem at, and excelled [ purpose / the ] in the high temperature conservation characteristic, and also was excellent also in the load characteristic and charge-discharge cycle characteristic after elevated-temperature use.

[0008]

[Means for Solving the Problem]A manganese content oxide in which a rechargeable battery by this invention contains at least one sort of 1st elements of the groups which consist of metallic elements and boron (B) other than lithium, manganese, and manganese, It has an anode containing lithium and a cobalt content oxide of the groups which consist of a metallic element and boron which contains cobalt (Co) at least.

[0009]In a rechargeable battery by this invention, since a manganese content oxide containing lithium, manganese, and the 1st element and a cobalt content oxide containing lithium and cobalt are included in an anode, a battery characteristic outstanding after high temperature preservation is obtained.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an embodiment of the invention is described in detail with reference to drawings.

[0011] Drawing 1 expresses the section composition of the rechargeable battery concerning the 1 embodiment of this invention. This rechargeable battery is called what is called cylindrical, and has mostly the rolled electrode body 20 by which the band-like anode 21 and the negative electrode 22 were wound around the inside of the hollow cylinder-like battery can 11 via the separator 23. The battery can 11 is constituted by the iron (Fe) in which plating of nickel (nickel) was carried out, for example, an end part is closed and the other end is opened wide. The electric insulating plates 12 and 13 of the couple are vertically arranged to the winding peripheral surface, respectively so that the inside of the battery can 11 may pinch the rolled electrode body 20.

[0012] The safety valve mechanism 15 provided in the open end part of the battery can 11 inside the battery lid 14 and this battery lid 14 and the feeling-of-heat resistance element (Positive Temperature Coefficient-TC element) 16, the gasket 17 -- passing -- by being closed, it is attached and the inside of the battery can 11 is sealed. The battery lid 14 is constituted by the same material as the battery can 11, for example. It is electrically connected with the battery lid 14 via the feeling-of-heat resistance element 16, and the disc plate 15a is reversed and the safety valve mechanism 15 disconnects the electrical link of the battery lid 14 and the rolled electrode body 20, when the internal pressure of a cell becomes more than fixed with an internal short circuit or heating from the outside. The feeling-of-heat resistance element 16 restricts current according to increase of resistance, if temperature rises, it prevents unusual generation of heat by a high current, and is constituted by barium titanate series semiconductive ceramics. The gasket 17 is constituted by the insulating material, for example, and asphalt is applied to the surface.

[0013] The rolled electrode body 20 is wound, for example focusing on the center pin 24. The positive electrode lead 25 which consists of aluminum (aluminum) etc. is connected to the anode 21 of the rolled electrode body 20, and the negative electrode lead 26 which consists of nickel etc. is connected to the negative electrode 22. By being welded to the safety valve mechanism 15, it is electrically connected with the battery lid 14, and the negative electrode lead 26 is welded to the battery can 11, and the positive electrode lead 25 is electrically connected.

[0014] The anode 21 is constituted by the positive electrode mixture layer and the positive electrode collector layer, and has the structure where the positive electrode mixture layer was provided in both sides or one side of the positive electrode collector layer, for example. The positive electrode collector layer is constituted by metallic foils, such as aluminium foil, nickel foil, or stainless steel foil, for example. The positive electrode mixture layer contains the manganese content oxide and cobalt content oxide which are described below, for example, and contains binders, such as conducting agents, such as black lead, and polyvinylidene fluoride, further if needed.

[0015]The manganese content oxide contains at least one sort of 1st elements of the groups which consist of metallic elements and boron other than lithium, manganese, and oxygen. This manganese content oxide has for example, cubic (spinel) structure or tetragonal structure, and in a part of site of manganese atoms, the 1st element is replaced by manganese atoms and exists. Thus, by replacing some manganese by the 1st element, it can be thought that a crystal structure stabilizes this manganese content oxide, and, thereby, the capacity maintenance rate after high temperature preservation and the load discharging capacity maintenance rate after an elevated-temperature cycle can be raised now with this rechargeable battery.

[0016]When the chemical formula of a manganese content oxide expresses the 1st element with Ma, it is shown by  $\text{Li}_x \text{Mn}_{2-y} \text{Ma}_y \text{O}_4$ . The value of x is within the limits of  $0.9 \leq x \leq 2$ , and, as for the value of y, it is preferred that it is within the limits of  $0.01 \leq y \leq 0.5$ . That is, as for composition ratio Ma/Mn of the 1st element to manganese, it is preferred that it is within the limits of 0.5/1.5 or less [ 0.01/1.99 or more ] in a mole ratio. It is because the spark discharge energy in the low temperature after high temperature preservation and the load discharging capacity maintenance rate after elevated-temperature use will become low if a crystal structure is stabilized more within the limits of this, sufficient effect by substitution cannot be acquired if there are few 1st elements than this, but there are many 1st elements. The more desirable ranges of x and y are  $0.9 \leq x \leq 1.4$  and  $0.01 \leq y \leq 0.3$ .

[0017]As the 1st element, specifically Iron, nickel, cobalt, copper (Cu), Zinc (Zn), aluminum, tin (Sn), chromium (Cr), vanadium (V), At least one sort in the group which consists of titanium (Ti), magnesium (Mg), calcium (Ca), and strontium (Sr) is preferred, Especially, at least one sort in the group which consists of iron, nickel, cobalt, zinc, aluminum, tin, chromium, vanadium, titanium, magnesium, and strontium is preferred. It is because the manganese content oxide which makes these the 1st element can be obtained comparatively easily and is chemically stable.

[0018]Inside [ a cobalt content oxide is a group which consists of lithium, and a metallic element and boron ] contains cobalt and oxygen at least. This cobalt content oxide has the layer structure, and at least one sort of 2nd elements of the groups which consist of metallic elements and boron other than cobalt are replaced by a cobalt atom at a part of site of a cobalt atom, and it may exist. When the chemical formula of this cobalt content oxide expresses the 2nd element with Mb, it is typically shown by  $\text{LiCo}_{1-z} \text{Mb}_z \text{O}_2$ . The composition ratio of lithium and oxygen may not be Li:O=1:2 and, as for the value of z, it is preferred that it is within the limits of  $0 \leq z \leq 0.5$ . That is, as for composition ratio Mb/Co of the 2nd element to cobalt, it is preferred that it is within the limits of 0.5/0.5 or less [ 0 or more ] in a mole ratio. It is because the spark discharge energy in the low temperature after high temperature preservation will become low if a crystal structure is stabilized within the limits of this and it has many 2nd elements.

[0019]As for this cobalt content oxide, when using the difficulty graphitized carbon later



mentioned, for example to the negative electrode 22, it is preferred that at least one sort of 2nd elements are replaced by a cobalt atom, and exist in a part of site of a cobalt atom. It is because it is thought that a crystal structure stabilizes a cobalt content oxide more and the load discharging capacity maintenance rate after an elevated-temperature cycle can be raised by this. In that case, as for the value of  $z$ , it is preferred that it is within the limits of  $0.01 \leq z \leq 0.5$ . That is, as for composition ratio Mb/Co of the 2nd element to cobalt, it is preferred that it is within the limits of 0.5/0.5 or less [ 0.01/0.99 or more ] in a mole ratio. It is because a crystal structure can be stabilized more and the load discharging capacity maintenance rate after elevated-temperature use can be raised more within the limits of this. The more desirable range of  $z$  is  $0.01 \leq z \leq 0.25$ .

[0020]As the 2nd element, specifically Iron, nickel, manganese, copper, zinc, aluminum, tin, boron, gallium (Ga), At least one sort in the group which consists of chromium, vanadium, titanium, magnesium, calcium, and strontium mentions, and \*\*\*\*, Especially, at least one sort in the group which consists of iron, manganese, zinc, aluminum, tin, boron, gallium, chromium, vanadium, titanium, magnesium, and strontium is preferred. It is because the cobalt content oxide which makes these the 2nd element can be obtained comparatively easily and is chemically stable.

[0021]The mixture ratio of the manganese content oxide and cobalt content oxide in the anode 21 is a mass ratio, and it is preferred that they are the cobalt content oxides 90-20 to the manganese content oxides 10-80. It is because a manganese content oxide deteriorates remarkably in the electrolyte later mentioned in a high temperature atmosphere, so internal resistance will increase after high temperature preservation and capacity will fall, if there is more content of a manganese content oxide than this. It is because the spark discharge energy in the low temperature after high temperature preservation will become low conversely if there is more content of a cobalt content oxide than this. It is because load discharging capacity after elevated-temperature use cannot fully be improved out of this range. Especially, since a higher effect can be acquired if it is considered as the cobalt content oxides 60-20 to the manganese content oxides 40-80 with a mass ratio, it is desirable to improve the load discharging capacity after elevated-temperature use.

[0022]As for the mean particle diameter of a manganese content oxide and a cobalt content oxide, it is preferred respectively that it is 30 micrometers or less. It is because the expansion and contraction of the anode 21 accompanying charge and discharge cannot fully be controlled and sufficient charge-discharge cycle characteristic cannot be obtained in ordinary temperature, if mean particle diameter is larger than this. Such mean particle diameter is called for by laser diffractometry. When using difficulty graphitized carbon for the negative electrode 22, for example, the heavy-loading cycle characteristic under hot environments can be improved by specifying the specific surface area of a manganese content oxide and a cobalt content oxide.

[0023]These manganese content oxide and a cobalt content oxide, For example, the

compound containing a lithium compound, a manganese compound, and the 1st element, Or after preparing the compound which contains the 2nd element a lithium compound, a cobalt compound, and if needed, respectively and mixing by the ratio of a request of them, it can obtain by carrying out heating calcination at the temperature of 600 \*\* - 1000 \*\* into oxygen existence atmosphere. In that case, carbonate, hydroxide, an oxide, a nitrate, or organic acid salt is used as a compound of a raw material, respectively.

[0024]The negative electrode 22 has the structure where the negative electrode mixture layer was provided in both sides or one side of the negative pole collector layer, respectively, for example like the anode 21. The negative pole collector layer is constituted by metallic foils, such as copper foil, nickel foil, or stainless steel foil, for example. The negative electrode mixture layer comprises potential not more than 2V including any one sort of occlusion and the negative pole material which can be broken away, or two sorts or more in lithium on the basis of a lithium metal or lithium metal potential, for example, Binders, such as polyvinylidene fluoride, are included further if needed.

[0025]Considering lithium as occlusion and a detachable negative pole material, the metal which can form lithium, an alloy, or a compound, semiconductors, these alloys, or a compound is mentioned, for example. These metal, an alloy, or a compound is expressed with chemical formula  $D_s E_t Li_u$ , for example. In this chemical formula, D expresses at least one sort in the metallic element and semiconductor element which can form lithium, an alloy, or a compound, and E expresses at least one sort in metallic elements other than lithium and D, and a semiconductor element. The values of s, t, and u are  $s > 0$ ,  $t \geq 0$ , and  $u \geq 0$ , respectively.

[0026]Especially, as the metallic element which can form lithium, an alloy, or a compound, or a semiconductor element, 4B fellows' metallic element or semiconductor element is silicon or tin desirable especially preferably, and it is silicon most preferably. They are preferred, and specifically, [ of these alloys or compounds ]  $SiB_4$ ,  $SiB_6$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Sn$ ,  $nickel_2Si$ ,  $TiSi_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $CoSi_2$ ,  $NiSi_2$ ,  $CaSi_2$ ,  $CrSi_2$ ,  $Cu_5Si$ ,  $FeSi_2$ ,  $MnSi_2$ ,  $NbSi_2$ ,  $TaSi_2$ ,  $VSi_2$ ,  $WSi_2$ , or  $ZnSi_2$  is mentioned.

[0027]Considering lithium as \*\*\*\* and a detachable negative pole material, a carbon material, a metallic oxide, or a polymer material is mentioned. As a carbon material, difficulty graphitized carbon, an artificial graphite, corks, graphite, glassy carbon, an organic polymer compound baking body, carbon fiber, activated carbon, or carbon black is mentioned, for example. Among these, corks have pitch coke, needle coke, or petroleum coke, and an organic polymer compound baking body says what calcinated and carbonized polymer materials, such as phenol resin and furan resin, at a suitable temperature. As a metallic oxide, iron oxide, ruthenium oxide, molybdenum oxide, or tin oxide is mentioned, and polyacethylene or polypyrrole is mentioned as a polymer material.

[0028]Since especially the carbon material can acquire the outstanding service capacity and cycle characteristic, it is preferred. Especially, since black lead can obtain high service

capacity, it is preferred, and its discharge potential shape is gently-sloping, and the remains display of capacity is easy for it, and since difficulty graphitized carbon is excellent also in the cycle characteristic, it is preferred [ graphitized carbon ]. As for black lead, the true density of more than  $2.1 \text{ g/cm}^3$  is more than  $2.18 \text{ g/cm}^3$  more preferably, (002) C axis microcrystal thickness of a field is not less than 14.0 nm, and the spacing of a field (002) says less than 0.34 nm of 0.335-nm or more things of 0.337 nm or less more preferably. The spacing of a field is 0.372 nm or more among the carbon materials (002) with which black lead structure is hardly developed, true density is less than  $1.70 \text{ g/cm}^3$ , and difficulty graphitized carbon says what does not have an exothermic peak in the inside of  $\text{N}_2$  air current which is inactive gas in not less than 700 \*\*.

[0029]The separator 23 is constituted by the porous membrane which consists of inorganic materials, such as a porous membrane which consists of material of the polyolefin system of polypropylene or polyethylene, or a nonwoven fabric made from ceramics, for example, and may be made into the structure which laminated these two or more sorts of porous membranes.

[0030]The electrolysis solution which is a liquefied electrolyte is impregnated with this separator 23. As for this electrolysis solution, lithium salt is dissolved in a solvent as electrolyte salt. As a solvent, for example Propylene carbonate, ethylene carbonate, Diethyl carbonate, dimethyl carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, 2-methyltetrahydrofuran, 1,3-dioxolane, 4-methyl-1,3-dioxolane, Nonaqueous solvents, such as diethylether, sulfolane, methyl sulfolane, acetonitrile, propionitrile, an anisole, acetate ester, butylate, or propionate ester, are preferred, and 1 of any sorts of these and two sorts or more are mixed, and are used.

[0031]As lithium salt, for example, There are  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ , etc., 1 of any sorts of these and two sorts or more are mixed, and are used. Especially, since  $\text{LiPF}_6$  can obtain high conductivity and is excellent also in oxidation stability, it is preferred, and since  $\text{LiBF}_4$  is excellent in thermal stability and oxidation stability, it is preferred [ \*\*6\*\* ].

[0032]This rechargeable battery can be manufactured as follows, for example.

[0033]First, for example, a conducting agent and a binder are mixed with a manganese content oxide and a cobalt content oxide if needed, positive electrode mixture is prepared, this positive electrode mixture is distributed to solvents, such as N-methyl-2-pyrrolidone, and it is considered as a paste state positive electrode mixture slurry. After applying this positive electrode mixture slurry to a positive electrode collector layer and drying a solvent, compression molding is carried out with a roller press machine etc., a positive electrode mixture layer is formed, and the anode 21 is produced.

[0034]Subsequently, for example, a binder is mixed with a negative pole material if needed, negative electrode mixture is prepared, this negative electrode mixture is distributed to

solvents, such as N-methyl-2-pyrrolidone, and it is considered as a paste state negative electrode mixture slurry. After applying this negative electrode mixture slurry to a negative pole collector layer and drying a solvent, compression molding is carried out with a roller press machine etc., a negative electrode mixture layer is formed, and the negative electrode 22 is produced.

[0035]Then, the positive electrode lead 25 is attached to a positive electrode collector layer by welding etc., and the negative electrode lead 26 is attached to a negative pole collector layer by welding etc. After it, weld the tip part of winding and the positive electrode lead 26 to the safety valve mechanism 15 via the separator 23, and the anode 21 and the negative electrode 22. The tip part of the negative electrode lead 27 is welded to the battery can 11, and is stored inside the battery can 11 on both sides of the anode 21 and the negative electrode 22 which were wound with the electric insulating plates 12 and 13 of a couple. After storing the anode 21 and the negative electrode 22 inside the battery can 11, an electrolyte is injected into the inside of the battery can 11, and it impregnates with the separator 23. the open end of after it and the battery can 11 -- the battery lid 14, the safety valve mechanism 15, and the feeling-of-heat resistance element 16 -- the gasket 17 -- passing -- it fixes by closing. Thereby, the rechargeable battery shown in drawing 1 is formed.

[0036]This rechargeable battery acts as follows.

[0037]In this rechargeable battery, if it charges, a lithium ion will secede from the anode 21 and occlusion will be carried out to the negative electrode 22 via the electrolyte impregnated with the separator 23, for example. If it discharges, a lithium ion will secede from the negative electrode 22, and occlusion will be carried out to the anode 21 via the electrolyte impregnated with the separator 23, for example. Here, since the manganese content oxide and cobalt content oxide which contain the 1st element in the anode 21 are contained, cell capacity does not fall after high temperature preservation, but a high capacity maintenance rate is acquired. A high load discharging capacity maintenance rate is acquired after elevated-temperature use.

[0038]Thus, since it was made to contain the manganese content oxide which contains lithium, manganese, and the 1st element in the anode 21, and the cobalt content oxide containing lithium and cobalt according to the rechargeable battery concerning this embodiment, Even if saved at an elevated temperature, cell capacity cannot fall, but a capacity maintenance rate can be improved. therefore -- for example, -- that it is neglected in the train or temperature rises at the time of use when used for a cellular phone or a laptop computer \*\*\*\* -- etc. -- even if it carried out and was exposed under hot environments (40 \*\* - about 60 \*\*), the outstanding battery characteristic can be held.

[0039]If a cobalt content oxide adds to lithium and cobalt and it is made to contain the 2nd element especially, the load discharging capacity maintenance rate after elevated-temperature use is also improvable. Therefore, when used especially for a laptop computer etc., even if it was exposed under hot environments, the outstanding load discharging

capacity can be obtained.

[0040]If the mole ratio of the 1st element to manganese of a manganese content oxide is made or more into 0.01/1.99, Can raise more the capacity maintenance rate after high temperature preservation, and the mole ratio of the 1st element to manganese of a manganese content oxide is further made or more into 0.01/1.99, If the mole ratio of the 2nd element to cobalt of a cobalt content oxide is made or more into 0.01/0.99, the load discharging capacity maintenance rate after elevated-temperature use can be raised more.

[0041]In addition, if the mole ratio of the 1st element to manganese of a manganese content oxide is made or less into 0.5/1.5 or the mole ratio of the 2nd element to cobalt of a cobalt content oxide is made or less into 0.5/0.5, Even if it uses it at about -20 °C low temperature after high temperature preservation, sufficient spark discharge energy can be obtained. Therefore, for example, when used for a cellular phone or a laptop computer, even if it was placed under the intense environment of a temperature change, the outstanding battery characteristic can be held.

[0042]If it is made to use the mixture ratio of a manganese content oxide and a cobalt content oxide with a mass ratio as the cobalt content oxides 90-20 to the manganese content oxides 10-80, the battery characteristic after high temperature preservation can be raised more again.

[0043]In addition, if the mean particle diameter of a manganese content oxide and a cobalt content oxide shall be 30 micrometers or less, respectively, the expansion and contraction of the anode 21 accompanying charge and discharge can be controlled, and sufficient charge-discharge cycle characteristic can be obtained in ordinary temperature again.

[0044]

[Example]The concrete example of this invention is described in detail with reference to drawing 1.

[0045](Example 1-1 to 1-10) Lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ), manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ), and a dichromium trioxide ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) are mixed first, Manganese content oxide  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$  which calcinates at 850 °C for 5 hours, and contains chromium as lithium, manganese, and the 1st element (Ma) in the air was produced. At that time, the mixture ratio of the raw material was changed in Example 1-1 to 1-10, and as the presentation of the manganese content oxide came to have shown in Table 1, it adjusted. Subsequently, the obtained manganese content oxide was ground and mean particle diameter was 20 micrometers. Measurement of mean particle diameter was performed by laser diffractometry.

[0046]

[Table 1]

	マンガン含有 酸化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Cr}_y\text{O}_4$		コバルト含有 酸化物 $\text{LiCo}_{1-z}\text{Al}_z\text{O}_2$	高温保存後 の常温放電 容量維持率 (%)	高温保存後 の低温放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
	x	y	z			
実施例 1-1	1.0	0.2	0	98	3.2	89
実施例 1-2	1.0	0.2	0.01	97	3.2	86
実施例 1-3	1.0	0.2	0.5	96	3.2	87
実施例 1-4	1.0	0.2	0.6	95	2.3	85
実施例 1-5	0.9	0.2	0.2	97	3.1	87
実施例 1-6	1.1	0.2	0.2	97	3.2	89
実施例 1-7	1.0	0.6	0.2	95	2.4	85
実施例 1-8	1.0	0.5	0.2	97	3.2	87
実施例 1-9	1.0	0.1	0.2	97	3.2	87
実施例 1-10	1.0	0.01	0.2	95	3.1	88
比較例 1-1	1.0	0	0.2	89	3.0	86

[0047] 3 oxidation 2 aluminum (aluminum<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) is mixed with lithium carbonate and 1 cobalt oxide (CoO) according to an example, Cobalt content oxide  $\text{LiCo}_{1-z}\text{Al}_z\text{O}_2$  which calcinates at 900 \*\* for 5 hours, and contains aluminum according to an example as lithium, cobalt, and the 2nd element (Mb) in the air was produced. Here, the mixture ratio of the raw material was changed in Example 1-1 to 1-10, and as the presentation of the cobalt content oxide came to have shown in Table 1, it adjusted. Subsequently, the obtained cobalt content oxide was ground and mean particle diameter was 10 micrometers. Measurement of mean particle diameter was similarly performed by laser diffractometry.

[0048] Then, after mixing manganese content oxide 10 mass part and cobalt content oxide 90 mass part which were obtained, polyvinylidene fluoride 3 mass part was mixed as graphite 7 mass part and a binder as a conducting agent to this powder mixture 90 mass part, and positive electrode mixture was prepared. Distributed to N-methyl pyrrolidone which is a solvent and considered it as the positive electrode mixture slurry, after adjusting positive electrode mixture, apply this positive electrode mixture to both sides of the positive electrode collector layer which consists of 20-micrometer-thick band-like aluminium foil uniformly, and they were made to dry it, compression molding was carried out, the positive electrode mixture layer was formed, and the anode 21 was produced. The positive electrode lead 25 made from aluminum was attached to the end part of a positive electrode collector layer after it.

[0049] Subsequently, after applying the coal tar system pitch as a binder to Carboniferous system corks 100 mass part as a filler for 30 mass parts and mixing at about 100 \*\*, compression molding was carried out with the pressing machine, and the carbon molding



body was produced by heat-treating at the temperature of 1000 °C or less. Then, after repeating being pitch impregnated / heat treatment process of it being impregnated and heat-treating the coal tar system pitch which carried out melting to this carbon molding body below 200 °C below 1000 °C, several times, in the inert atmosphere, it heat-treated at 2700 °C, and the graphitization molding body was produced. Grinding classification of this graphitization molding body was carried out after it, and it was presupposed that it is powdered.

[0050]When structural analysis was conducted with the X-ray diffraction method about the obtained graphitization powder, the spacing of the field (002) was 0.337 nm and C axis microcrystal thickness of the field (002) was 50.0 nm. The true density for which it asked by the pycnometer method was 2.23 g/cm<sup>3</sup>, bulk density was 0.83 g/cm<sup>3</sup>, and the average shape parameter was 10. BET (Brunauer, Emmett, Teller) -- the particle size distribution which the specific surface area determined by law is 4.4m<sup>2</sup>/g, and was searched for by laser diffractometry, 12.3 micrometers and 50% of accumulation particle diameter were 29.5 micrometers, and 31.2 micrometers and 10% of accumulation particle diameter was [ a total of 90% particle diameter of mean particle diameter ] 53.7 micrometers. In addition, the disruptive strength of the graphitization particles for which it asked using the Shimadzu very small compression testing machine (made by Shimadzu) was 7.0x10<sup>7</sup> Pa by average value.

[0051]After obtaining difficulty graphitization powder, polyvinylidene fluoride 10 mass part was mixed with this graphitization powder 90 mass part as a binder, negative electrode mixture was prepared, and it distributed to N-methyl pyrrolidone which is a solvent, and was considered as the negative electrode mixture slurry. After producing a negative electrode mixture slurry, apply this negative electrode mixture slurry to both sides of the negative pole collector layer which consists of 10-micrometer-thick band-like copper foil uniformly, and they were made to dry it, compression molding was carried out, the negative electrode mixture layer was formed, and the negative electrode 22 was produced. The copper negative electrode leads 26 were attached to the end part of a negative pole collector layer after it.

[0052]After producing the anode 21 and the negative electrode 22, respectively, the separator 23 which consists of a 25-micrometer-thick fine porosity polypropylene film is prepared, It laminated in order of the negative electrode 22, the separator 23, the anode 21, and the separator 23, many winding and outermost periphery parts were spirally fixed to the core with a diameter of 4.0 mm with adhesive tape, and the rolled electrode body 20 was produced.

[0053]After producing the rolled electrode body 20, pinched the rolled electrode body 20 with the electric insulating plates 12 and 13 of the couple, and the negative electrode lead 26 was welded to the battery can 11, and the positive electrode lead 25 was welded to the safety valve mechanism 15, and it stored inside the iron battery cans 11 which carried out

nickel plating of the rolled electrode body 20. A thing the outer diameter of 18.0 mm, 17.38 mm in inside diameter, the can thickness of 0.31 mm, and 65 mm in height was used for the battery can 11. The electrolysis solution was injected into the inside of the battery can 11 after storing the rolled electrode body 20 inside the battery can 11. What dissolved  $\text{LiPF}_6$  in the solvent which carried out the amount mixing of isochore of propylene carbonate and the 1 and 2-dimethoxyethane at a rate of 1.0 mol/l. as electrolyte salt was used for the electrolysis solution. The cylindrical rechargeable battery shown in drawing 1 was produced about Example 1-1 to 1-10 after it, respectively by closing the battery lid 14 to the battery can 11 via the gasket 17 which applied asphalt to the surface. Except for the rechargeable battery of Example 1-1 to 1-10 differing in the presentation of a manganese content oxide or a cobalt content oxide, others are the same.

[0054]About the obtained rechargeable battery, the high temperature conservation characteristic and the charge-discharge cycle characteristic in ordinary temperature were investigated, respectively. As a high temperature conservation characteristic, the ordinary temperature service capacity maintenance factor and low-temperature-discharging energy after high temperature preservation were searched for, respectively. Those results are shown in Table 1, respectively.

[0055]It asked for the ordinary temperature service capacity maintenance factor after high temperature preservation as follows. First, into a 23 °C thermostat, charge and discharge were performed and initial service capacity was calculated. Performing charge until the total of charging time reached in the constant voltage of 4.2V in 3 hours, after carrying out at that time until cell voltage amounted to 4.2V in the constant current of 1A, discharge went by the constant current of 0.5A to the final voltage 3.0V. Subsequently, after charging again by this charge condition, it saved for two weeks in 60 °C oven. Then, once discharging to the final voltage 3.0V in a 23 °C thermostat, the value which was the highest in 10 cycle deed and 10 cycles was made into the service capacity after high temperature preservation for charge and discharge on above-mentioned charge-and-discharge conditions, and the rate over initial service capacity was made into the ordinary temperature service capacity maintenance factor after high temperature preservation.

[0056]After saving the low-temperature-discharging energy after high temperature preservation for two weeks at 60 °C, once discharging it to the final voltage 3.0V in a 23 °C thermostat, it was searched for from the result of having charged by the above-mentioned charge condition and having discharged by the above-mentioned discharging condition in a -20 °C thermostat.

[0057]As a charge-discharge cycle characteristic in ordinary temperature, the rate (capacity maintenance rate) of the service capacity of a 200 cycle eye of as opposed to the service capacity of a 200 cycle deed and a two-cycle eye for charge and discharge was searched for on above-mentioned charge-and-discharge conditions in a 23 °C thermostat.

[0058]Except for having changed the presentation of the manganese content oxide and the cobalt content oxide as the comparative example 1-1 over Example 1-1 to 1-10, as shown

in Table 1, others produced the rechargeable battery like Example 1-1 to 1-10. About the comparative example 1-1 as well as Example 1-1 to 1-10, the high temperature conservation characteristic and the charge-discharge cycle characteristic in ordinary temperature were investigated, respectively. The obtained result is shown in Table 1, respectively.

[0059]As shown in Table 1, in Example 1-1 to 1-10, only 89% and a low value were obtained in the comparative example 1-1 using the manganese content oxide which all has not replaced manganese with chromium to not less than 95% and a high value having been obtained about the ordinary temperature service capacity maintenance factor after high temperature preservation. That is, when making it chromium included in a manganese content oxide, it turned out that the ordinary temperature service capacity maintenance factor after high temperature preservation is improvable.

[0060]In Example 1-4 with a larger mole ratio (aluminum/Co) of aluminum to cobalt of a cobalt content oxide than 0.5/0.5, and Example 1-7 with a larger mole ratio (Cr/Mn) of chromium to manganese of a manganese content oxide than 0.5/1.5. In other examples, not less than 3.0 Whs and a high value were obtained to only the value with as low low-temperature-discharging energy after high temperature preservation as 2.4 Whs or less having been obtained. Namely, if the mole ratio (Cr/Mn) of chromium to manganese of a manganese content oxide is made or less into 0.5/1.5 and the mole ratio (aluminum/Co) of aluminum to cobalt of a cobalt content oxide is made or less into 0.5/0.5, It turned out that low-temperature-discharging energy after high temperature preservation can be enlarged. The good result was obtained by each about the charge-discharge cycle characteristic in ordinary temperature.

[0061](Example 1-11 to 1-22) In Example 1-11 to 1-16, others produced the rechargeable battery like Example 1-1 except for having changed the 1st element (Ma), as shown in Table 2, and having produced the manganese content oxide. When producing a manganese content oxide, Change into the dichromium trioxide of Example 1-1, and an iron sesquioxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) is used in Example 1-11, In Example 1-12, 1 magnesium oxide ( $\text{MgO}$ ) is used in Example 1-13 using 3 oxidation 2 aluminum, By Example 1-15, 1 cobalt oxide and a dichromium trioxide were used [ Example 1-14 ] in Example 1-16 using tin protoxide ( $\text{SnO}$ ) using one zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ).

[0062]

[Table 2]

	マンガン含有 酸化物 ( $\text{Li}_{1.0}\text{Mn}_{1.8}\text{Ma}_{0.2}\text{O}_4$ )	コバルト含有 酸化物 ( $\text{LiCo}_1-\text{zMb}_z\text{O}_2$ )		高温保存後 の常温放電 容量維持率 (%)	高温保存後 の低温放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
	Ma	Mb	Z			
実施例1-1	Cr	—	0	98	3.2	89
実施例1-11	Fe	—	0	97	3.2	87
実施例1-12	Al	—	0	97	3.3	88
実施例1-13	Mg	—	0	97	3.2	88
実施例1-14	Zn	—	0	96	3.1	86
実施例1-15	Sn	—	0	96	3.1	88
実施例1-16	( $\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}$ )	—	0	98	3.2	86
実施例1-17	Cr	Ni	0.2	97	3.1	86
実施例1-18	Cr	Ga	0.2	96	3.1	88
実施例1-19	Cr	Mg	0.2	97	3.1	87
実施例1-20	Cr	Zn	0.2	97	3.2	88
実施例1-21	Cr	Sn	0.2	97	3.1	87
実施例1-22	Cr	( $\text{Ni}_{0.5}\text{Al}_{0.5}$ )	0.2	97	3.2	89

[0063] In Example 1-17 to 1-22, others produced the rechargeable battery like Example 1-1 except for having changed the 2nd element (Mb) and having produced the cobalt content oxide so that it might become the presentation shown in Table 2. When producing a cobalt content oxide, In addition to lithium carbonate and 1 cobalt oxide, 1 nickel oxide (NiO) is mixed in Example 1-17, 3 oxidation 2 gallium ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) is mixed in Example 1-18, 1 magnesium oxide was mixed in Example 1-19, one zinc oxide was mixed in Example 1-20, tin protoxide was mixed in Example 1-21, and 1 nickel oxide and 3 oxidation 2 aluminum were mixed in Example 1-22.

[0064] About Example 1-11 to 1-22 as well as Example 1-1, the high temperature conservation characteristic and the charge-discharge cycle characteristic in ordinary temperature were investigated, respectively. The obtained result is shown in Table 2 with the result of Example 1-1.

[0065] As shown in Table 2, in Example 1-11 to 1-22, the low-temperature-discharging energy after high temperature preservation was acquired [ the ordinary temperature service capacity maintenance factor after high temperature preservation ] for the high value like Example 1-1 with not less than 3.1 Whs not less than 96%. The result good also about the charge-discharge cycle characteristic in ordinary temperature was obtained. That is, even if it used the cobalt content oxide which contains other 2nd element other than aluminum even if it uses the manganese content oxide which changed the 1st element into other elements other than chromium, it turned out that the high temperature conservation

characteristic outstanding like Example 1-1 can be acquired.

[0066](Example 1-23 to 1-26) Except for having changed the mixture ratio of a manganese content oxide and a cobalt content oxide, as shown in Table 3, others produced the rechargeable battery like Example 1-1. Except for not mixing a manganese content oxide, others produced the rechargeable battery like Example 1-1 as the comparative example 1-2 over Example 1-1 and Example 1-23 to 1-26. Except for not mixing a cobalt content oxide, others produced the rechargeable battery like Example 1-1 as the comparative example 1-3 over Example 1-1 and Example 1-23 to 1-26. About Example 1-23 to 1-26, and comparative example 1-2, 1-3 as well as Example 1-1, the high temperature conservation characteristic and the charge-discharge cycle characteristic in ordinary temperature were investigated, respectively. The obtained result is shown in Table 3 with the result of Example 1-1.

[0067]

[Table 3]

	混合比率 (質量部)		高温保存後の 常温放電 容量維持率 (%)	高温保存後の 低温放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
	マンガン含有 酸化物 LiMn <sub>1.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	コバルト含有 酸化物 LiCoO <sub>2</sub>			
実施例 1-1	10	90	98	3.2	89
実施例 1-23	20	80	97	3.2	88
実施例 1-24	40	60	95	3.3	88
実施例 1-25	60	40	94	3.2	87
実施例 1-26	80	20	93	3.1	86
比較例 1-2	0	100	97	2.5	88
比較例 1-3	100	0	89	3.0	86

[0068]As shown in Table 3, when the low-temperature-discharging energy after high temperature preservation was large when the mixture ratio of the manganese content oxide was high and the mixture ratio of the cobalt content oxide was high, the tendency for the ordinary temperature service capacity maintenance factor after high temperature preservation to be high was seen. Especially, the ordinary temperature service capacity maintenance factor after high temperature preservation was [ Example 1-1 and Example 1-23 to 1-26 ] excellent in the low-temperature-discharging energy after high temperature preservation with not less than 3.1 Whs not less than 93%. On the other hand, the comparative example 1-2 which does not contain a manganese content oxide had the small low-temperature-discharging energy after high temperature preservation, and the comparative example 1-3 which does not contain a cobalt content oxide had the low ordinary temperature service capacity maintenance factor after high temperature preservation.

[0069]That is, when using the mixture ratio of a manganese content oxide and a cobalt content oxide as the cobalt content oxides 90-20 to the manganese content oxides 10-80 with the mass ratio, it turned out that the outstanding high temperature conservation characteristic can be acquired. The good result was obtained by each about the charge-discharge cycle characteristic in ordinary temperature.

[0070](Example 1-27 to 1-33) Except for having changed the mean particle diameter of the manganese content oxide or the cobalt content oxide, as shown in Table 4, others produced the rechargeable battery like Example 1-1. About Example 1-27 to 1-33 as well as Example 1-1, the high temperature conservation characteristic and the charge-discharge cycle characteristic in ordinary temperature were investigated, respectively. The obtained result is shown in Table 4 with the result of Example 1-1.

[0071]

[Table 4]

	平均粒径 (μm)		高温保存後の 常温放電 容量維持率 (%)	高温保存後の 低温放電 エネルギー (Wh)	常温における 200サイクル目 の容量 維持率 (%)
	マンガン含有 酸化物 LiMn <sub>1.8</sub> Cr <sub>0.2</sub> O <sub>4</sub>	コバルト含有 酸化物 LiCoO <sub>2</sub>			
実施例 1-1	20	10	98	3.2	89
実施例 1-27	30	10	97	3.3	87
実施例 1-28	1	10	96	3.2	86
実施例 1-29	0.1	10	97	3.2	88
実施例 1-30	10	30	98	3.2	87
実施例 1-31	10	0.1	97	3.3	87
実施例 1-32	40	10	96	3.1	79
実施例 1-33	10	40	96	3.0	79

[0072]As shown in Table 4, in Example 1-1 and Example 1-27 to 1-31, the result of having excelled also about both the capacity maintenance rates in ordinary temperature was obtained also about the high temperature conservation characteristic. On the other hand, in example 1-32,1-33, although the result of having excelled about the high temperature conservation characteristic was obtained, about the capacity maintenance rate in ordinary temperature, 79% or less and sufficient result were not obtained. That is, when the average of the particle diameter of a manganese content oxide and a cobalt content oxide was 30 micrometers or less, respectively, it turned out that the charge-discharge cycle characteristic in ordinary temperature can be made high.

[0073](Example 2-1,2-2) As Example 2-1, it replaced with black lead as a negative pole material, and the rechargeable battery using difficulty graphitized carbon was produced. Difficulty graphitized carbon was produced as follows. First, after doing 10 mass %-20 mass % introduction (what is called oxygen bridge construction) of the functional group



which contains oxygen in this, using a petroleum pitch as a starting material, in the inactive gas air current, it calcinated at 1000 °C and difficulty graphitized carbon was obtained. When X diffraction measurement was performed about the obtained difficulty graphitized carbon, the spacing of the field (002) was 0.376 nm. It was 1.50 g/cm<sup>3</sup> when true density was measured by the pyknometer method.

[0074]What mixed manganese content oxide ( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ ) 30 mass % and cobalt content oxide ( $\text{LiCo}_{0.9}\text{aluminum}_{0.1}\text{O}_2$ ) 70 mass % was used for the positive electrode material. Others presupposed that it is the same as that of Example 1-1.

[0075]

[Table 5]

	マンガン含有 酸化物 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ (質量%)	コバルト含有 酸化物 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ (質量%)	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (質量%)	$\text{LiCoO}_2$ (質量%)	負極 材料	45 °C 200サイクル後 重負荷 放電容量 維持率 (%)
実施例 2-1	30	70	—	—	難黒鉛 化炭素	82
実施例 2-2	30	70	—	—	黒鉛	60
比較例 2-1	30	—	—	70	難黒鉛 化炭素	68
比較例 2-2	—	70	30	—	難黒鉛 化炭素	67

[0076]As Example 2-2, manganese content oxide ( $\text{LiMn}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$ ) 30 mass %, Except for having used the positive electrode material which mixed cobalt content oxide ( $\text{LiCo}_{0.9}\text{aluminum}_{0.1}\text{O}_2$ ) 70 mass %, others produced the rechargeable battery like Example 1-1.

[0077]It removes having replaced with the cobalt content oxide and having used the lithium cobalt multiple oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ) as comparative example 2-1,2-2 to this example, Or except for having replaced with the manganese content oxide and having used the lithium manganese multiple oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), the rechargeable battery was produced like Example 2-2.

[0078>About the obtained rechargeable battery of example 2-1,2-2 and comparative example 2-1,2-2, the load discharging capacity maintenance rate after an elevated-temperature cycle was searched for. Those results are shown in Table 5.

[0079]The load discharging capacity maintenance rate after elevated-temperature use was searched for as follows. First, into a 23 °C thermostat, load discharging conditions performed charge and discharge, and first-time load discharging capacity was calculated. Subsequently, after the low loading discharging condition performed 200 cycle charge and discharge into a 45 °C thermostat, again, into a 23 °C thermostat, load discharging

conditions performed charge and discharge, and the load discharging capacity after elevated-temperature use was calculated. Charge was performed after performing load discharging conditions and a low loading discharging condition at that time until cell voltage amounted to 4.2V in the constant current of 0.5A until the total of charging time reached in the constant voltage of 4.2V in 3 hours. On load discharging conditions, the constant current of 2.0A performed discharge to the final voltage 3.0V, and it went by the low loading discharging condition to the final voltage 3.0V according to the constant current of 0.5A. The rate of the load discharging capacity after the elevated-temperature use to the load discharging capacity of the first time obtained by this was made into the load discharging capacity maintenance rate after elevated-temperature use.

[0080]If a manganese content oxide and a cobalt content oxide are used for a positive electrode material and difficulty graphitized carbon is used for a negative pole material as shown in Table 5, the load discharging capacity maintenance rate after an elevated-temperature cycle can be raised.

[0081]Although the above-mentioned example gave and explained the example concretely about the presentation of the manganese content oxide and the cobalt content oxide, even if it uses other manganese content oxide and other cobalt content oxides which were explained in the above-mentioned embodiment, the same result as the above-mentioned example can be obtained.

[0082]As mentioned above, although the embodiment and the example were given and this invention was explained, this invention is not limited to the above-mentioned embodiment and an example, and is variously deformable. For example, although the above-mentioned embodiment and the example explained the rechargeable battery using the electrolysis solution in which the solvent was made to dissolve lithium salt, it replaces with an electrolysis solution and may be made to use other electrolytes, such as an electrolyte which consists of the gel electrolyte which made the electrolysis solution containing lithium salt hold to a high molecular compound, an electrolyte of the solid state which made the high molecular compound which has ion conductivity distribute lithium salt, or an inorganic conductor of a solid state.

[0083]In that case, if an electrolysis solution is absorbed and gelled, various high molecular compounds can be used for a gel electrolyte. As such a high molecular compound, for example, Polyvinylidene fluoro RAIDO. Or ether system high molecular compounds, such as a bridging body containing a fluorine system high molecular compound, polyethylene oxide, or polyethylene oxide, such as a copolymer of vinylidene fluoro RAIDO and hexafluoropropylene, or polyacrylonitrile is mentioned. Especially, since the stability of oxidation reduction is high, a fluorine system high molecular compound is preferred.

[0084]ester system high molecular compounds, such as ether system high molecular compounds, such as a bridging body which contains polyethylene oxide or polyethylene oxide in the electrolyte of a solid state as a high molecular compound, for example, and polymethacrylate, and an acrylate system high molecular compound -- independent, it

mixing and, Or into a molecule, copolymerization can be carried out and it can use. As an inorganic conductor, the polycrystal of lithium nitride, lithium iodide, or lithium hydroxide, the mixture of lithium iodide and 3 aluminum oxides, or the mixture of lithium iodide, a lithium sulfide, and \*\*\*\*\* 2 Lynn can be used.

[0085]Although an example was given concretely and the above-mentioned embodiment and the example explained it about the cylindrical rechargeable battery which has winding structure, this invention is applicable also to the cylindrical rechargeable battery which has other composition. In addition, it is applicable to the rechargeable battery which has other shape, such as a mold with which the electrode element was enclosed with the inside of coin types other than cylindrical, a button type, a square shape, or a laminate film, similarly.

[0086]

[Effect of the Invention]As explained above, according to the rechargeable battery according to any one of claims 1 to 6. Since it had the anode containing the manganese content oxide containing lithium, manganese, and the 1st element and the cobalt content oxide containing lithium and cobalt, even if saved at an elevated temperature, cell capacity cannot fall, but a capacity maintenance rate can be improved. therefore -- for example, -- that it is neglected in the train or temperature rises at the time of use when used for a cellular phone or a laptop computer \*\*\*\* -- etc. -- even if it carried out and was exposed under hot environments (40 \*\* - about 60 \*\*), the effect that the outstanding battery characteristic can be held is done so.

[0087]According to the rechargeable battery according to claim 2 or 3, especially. [ whether the mole ratio of the 1st element to manganese of a manganese content oxide is made or less into 0.5/1.5, and ] Or since it was made to make the mole ratio of the 2nd element to cobalt of a cobalt content oxide or less into 0.5/0.5, even if it uses it at about -20 \*\* low temperature after high temperature preservation, sufficient spark discharge energy can be obtained. Therefore, for example, when used for a cellular phone or a laptop computer, even if it was placed under the intense environment of a temperature change, the effect that the outstanding battery characteristic can be held is done so.

[0088]Since it was made to use the mixture ratio of a manganese content oxide and a cobalt content oxide with a mass ratio as the cobalt content oxides 90-20 to the manganese content oxides 10-80 according to the rechargeable battery according to claim 4, The effect that the battery characteristic after high temperature preservation and elevated-temperature use can be raised more is done so.

[0089]Since the mean particle diameter of the manganese content oxide and the cobalt content oxide was made to be 30 micrometers or less, respectively according to the rechargeable battery according to claim 5, The expansion and contraction of an anode accompanying charge and discharge can be controlled, and the effect that sufficient charge-discharge cycle characteristic can be obtained in ordinary temperature is done so.

[0090]In addition, since it was made for a negative electrode to contain difficulty graphitized

carbon according to the rechargeable battery according to claim 6, the load discharging capacity maintenance rate after elevated-temperature use is also improvable. Therefore, for example, when used for a laptop computer etc., even if it was exposed under hot environments, the effect that the outstanding battery characteristic can be demonstrated is done so.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a sectional view showing the composition of the rechargeable battery concerning the 1 embodiment of this invention.

[Description of Notations]

11 [ -- A safety valve mechanism, 15a / -- A disc plate, 16 / -- A feeling-of-heat resistance element, 17 / -- A gasket, 20 / -- A rolled electrode body, 21 / -- An anode, 22 / -- A negative electrode, 23 / -- A separator, 24 / -- A center pin, 25 / -- A positive electrode lead, 26 / -- Negative electrode lead ] -- A battery can, 12, 13 -- An electric insulating plate, 14 -- A battery lid, 15

---

[Translation done.]

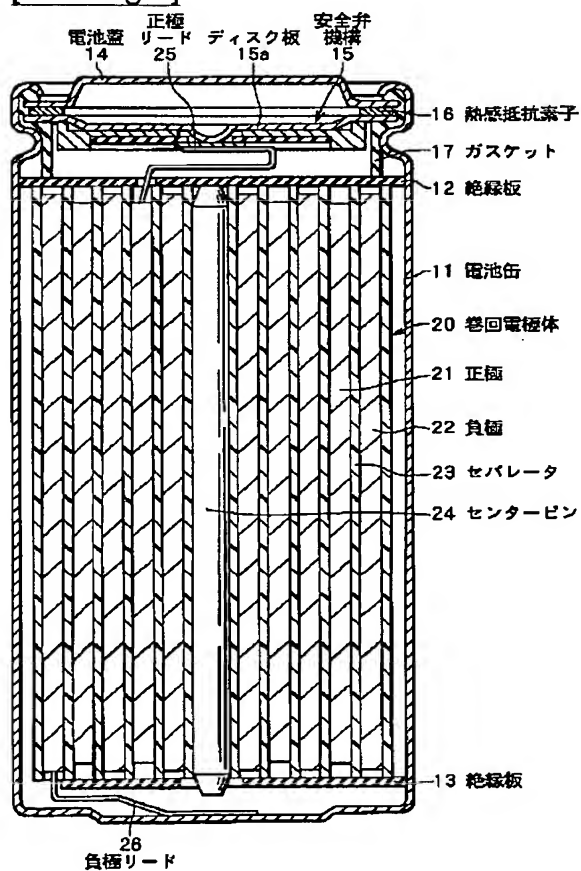
## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]